

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 197 16 337 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 07 C 19/08**  
C 07 C 17/20  
C 07 C 17/21  
C 07 C 17/08

⑯ Unionspriorität:  
96 05908 13.05.96 FR

⑯ Anmelder:  
Elf Atochem S.A., Puteaux, Hauts-de-Seine, FR  
⑯ Vertreter:  
Eggert, H., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 50935 Köln

⑯ Erfinder:  
Lantz, André, Vernaison, FR; Requierme, Benoît, Charly, FR; Wendlinger, Laurent, Saint Genis Laval, FR

⑯ Synthese von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen und seine Fluorierung zu 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan ( $CF_3CH_2CHF_2$ ) mittels Fluorierung von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan ( $CCl_3CH_2CHCl_2$ ) mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (HF). Die Reaktion wird in zwei Verfahrensschritten durchgeführt: Der erste Verfahrensschritt in der Gasphase liefert im wesentlichen 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen ( $CF_3CH=CHCl$ ), und der zweite Verfahrensschritt in flüssiger Phase ermöglicht die Umsetzung von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen zu 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan.

DE 197 16 337 A 1

DE 197 16 337 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der fluorierten Kohlenwasserstoffe und hat insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (das dem Fachmann unter der Bezeichnung "HFA 245fa" bekannt ist) ausgehend von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan (240fa) zum Gegenstand.

Aufgrund der Einwirkung der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die herkömmlicherweise als Kühlmittel, Treibgase (Aerosoltreibstoffe) und Blähmittel (Treibmittel) für Schaumstoffe verwendet werden, auf die stratosphärische Ozonschicht sind die Produktion und der Verbrauch an FCKW reglementiert und eingeschränkt worden, und folglich mußten neue Produkte entwickelt werden.

Die Forschung zur Auffindung von Ersatzstoffen für diese Verbindungen konzentrierte sich zunächst auf Produkte, die Wasserstoffe enthalten (HFCKW), dann auf Produkte, die kein Chlor mehr enthalten, die Fluorkohlenwasserstoffe (FKW).

Unter diesen Verbindungen scheint sich ein wachsendes Interesse an C<sub>3</sub>-Verbindungen (darunter das HFA 245fa) herauszustellen. Beispielsweise wurde die Verwendung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan in verschiedenen Patentanmeldungen vorgeschlagen, insbesondere als Treibmittel für Schaumstoffe (JP 5239251), als Blähmittel, als Treibgas, als Reinigungslösemittel für die Elektroindustrie (DD 2 98 419) und schließlich als Wärmeaus tauschflüssigkeit (IP 2272086).

Knunyants et al. (Izvest. Akad. Nauk. S.S.R., Otdel. Khim. Nauk. 1960, 1412–1418; C.A. 55: 349c und Kinet. Katal. 1967, 8(6), 1290–1299; C.A. 69: 3510n) beschreiben die Synthese von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan mittels katalytischer Hydrierung von 1,1,3,3-Pentafluor-1-propen (CF<sub>3</sub>—CH=CF<sub>2</sub>) an Katalysatoren auf Basis von Palladium, das auf Aluminiumoxid aufgebracht ist. Jedoch ist die Herstellung des Ausgangsproduktes nicht einfach, und so führen die Autoren aus, daß sie mit Problemen hinsichtlich der Selektivität infolge von "Substitutionsreaktionen" von Fluoratomen durch Wasserstoffatome konfrontiert waren.

In neuester Zeit haben verschiedene Patentschriften und Patentanmeldungen (US-A-2 942 036, EP-A-677 503, EP-A-611 744, EP-A-687 659, WO-A-94/29251, WO-A-94/29252, WO-A-95/4022, WO-A-95/13256) die Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan mittels Hydrolyseverfahren von chlorfluorierten Propanderivaten beansprucht, wie z. B. CF<sub>3</sub>CHClCF<sub>2</sub>Cl, CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl, CF<sub>3</sub>CHClCHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl. Abgesehen von der Tatsache, daß diese Hydrolysereaktionen im allgemeinen nicht sehr selektiv sind, liegt ein Nachteil dieser Verfahren in der Herstellung des chlorfluorierten Ausgangsproduktes, das mehrere Reaktionsverfahrensschritte erfordert.

Die EP-A-690 038 beansprucht die Herstellung der Verbindung HFA 245fa mittels Fluorierung von CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub> und/oder CF<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>CHFCI in flüssiger Phase. Obwohl diese Fluorierung gute Ergebnisse liefert, scheint ein solches Verfahren im industriellen Maßstab nur schwierig zu nutzen zu sein und ist aus ökonomischer Sicht nur wenig durchführbar, weil die Ausgangsmaterialien, die mittels Reaktion von Vinylidenfluorid (CF<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) mit Dichlorfluormethan (CHCl<sub>2</sub>F) hergestellt werden, nur schwierig zugänglich sind.

Die WO-A-96/1797 beschreibt die Herstellung der Verbindung HFA 245fa mittels Reaktion von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (Fluhsäure) in flüssiger Phase in Gegenwart eines Fluorierungskatalysators gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:

$$CCl_3CH_2CHCl_2 + 5 HF \rightarrow CF_3CH_2CHF_2 + 5 HCl$$

Angesichts der leichten Zugänglichkeit des Chlorderivates stellt ein derartiges Fluorierungsverfahren unbestreitbar einen wirklichen Fortschritt in bezug auf die zuvor beschriebenen Verfahren dar. Gemäß der Lehre dieser Patentanmeldung läßt sich die Fluorierung unter ganz und gar herkömmlichen Bedingungen der Fluorierung in flüssiger Phase in Gegenwart von Antimonchlorfluoriden bei etwa 135°C und mit etwa 10 bis 25 Gew.-% Katalysator, bezogen auf die organischen Stoffe, durchführen. Die Ausbeuten, die in den verschiedenen Beispielen dieser Patentanmeldung angegeben sind, sind jedoch nicht sehr gut (57% für Beispiel 1, 54% für Beispiel 2 und 71% für Beispiel 3), und abgesehen von Beispiel 1, in dem angegeben wird, daß sich 11% der Verbindung 244fa bildet, ist es nicht möglich herauszufinden, welche Art und Mengen von Nebenprodukten gebildet werden.

Die Anmelderin hat nun diese Fluorierungsreaktion sehr gründlich untersucht und festgestellt, daß sich systematisch relativ beträchtliche Mengen an Nebenprodukten bilden, die im wesentlichen Chlorierungsprodukte und/oder Verdoppelungsprodukte (Kupplungsprodukte) von 240fa oder seine Umsetzungsprodukte sind.

Diese Produkte sind weniger flüchtig als die Verbindung 245fa, sammeln sich in dem Reaktor an, können nicht wieder eingesetzt werden und vermindern somit die Gesamtausbeute. Die Mengen an diesen schweren Produkten, die im Verlaufe dieser Fluorierung gebildet werden, hängen somit offensichtlich von den Verfahrensbedingungen ab und sind um so beträchtlicher, je höher die Temperatur der Reaktion ist und je beträchtlicher die Menge an Katalysator und/oder Chlor sind; sie entsprechen im allgemeinen etwa 10 bis 20% des eingesetzten Pentachlorpropan. Diese schwerflüchtigen Produkte sind im wesentlichen olefinische oder diolefinische C<sub>6</sub>-Produkte, von denen die wichtigsten identifiziert werden konnten und den folgenden Summenformeln entsprechen:

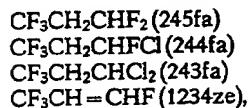
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>7</sub>Cl  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>  
C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>8</sub>Cl  
C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>  
C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>

Entsprechend ihren Arbeiten, die die Herstellung der Verbindung HFA 245fa mittels Fluorierung von 240fa

mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure betreffen, hat die Anmelderin nunmehr festgestellt, daß ein katalytisch arbeitendes Fluorierungsverfahren in der Gasphase eine sehr leichte Gesamtumwandlung des 240fa ermöglicht. Da die Fluorierung der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe viel leichter ist als die Fluorierung der  $\text{CHCl}_2$ -Gruppe, weisen die Fluorierungsprodukte, die im Verlauf eines solchen Verfahrens erhalten werden, alle eine endständige  $\text{CF}_3$ -Gruppe auf. Jedoch ist im Gegensatz zu dem, was man erwarten konnte, das Hauptprodukt der Reaktion nicht etwa die Verbindung HFA 245fa, sondern das 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen: 5



Die Selektivitäten in bezug auf das Olefin 1233zd sind im allgemeinen weitaus größer als 50% und können hohe 10 Werte von sogar 90% erreichen. Die anderen Produkte aus der Fluorierung in der Gasphase sind:



15

und es bilden sich nur Spuren von anderen Nebenprodukten.

Unter bestimmten Bedingungen, insbesondere mit sehr hohen Molverhältnissen von HF/240fa, ist es möglich, relativ hohe Selektivitäten in bezug auf 245fa zu erhalten, die 30 bis 40% erreichen können, und wenn man die 20 Fluorierung bei hoher Temperatur (300 bis 350°C) und mit hohen HF/240fa-Molverhältnissen durchführt, können die Selektivitäten in bezug auf das Olefin 1234ze etwa 15% erreichen. Jedoch bleibt das Olefin 1233zd stets das Hauptprodukt. In Anbetracht der sehr nahe beieinander liegenden Flüchtigkeiten von HFA 245fa (Siedepunkt bei 15°C) und des Olefins 1233zd (Siedepunkt bei 20,8°C) ist es praktisch unmöglich, diese beiden 25 Produkte durch eine einfache Destillation zu trennen, und folglich ist es nicht möglich das Produkt 1233zd im Verlauf des Fluorierungsverfahrens, das zur Herstellung von 245fa bestimmt ist, zu recyclieren bzw. wiedereinzusetzen.

Die Anmelderin hat nun außerdem herausgefunden, daß das Olefin 1233zd sowie die anderen Produkte, die es gegebenenfalls begleiten und die bei der Fluorierung in der Gasphase gebildet werden (243fa, 244fa, 1234ze), mittels eines katalytischen Fluorierungsverfahrens in flüssiger Phase zu 245fa umgesetzt werden können. Im 30 Gegensatz zur Fluorierung der Verbindung 240fa in flüssiger Phase, die außer der Verbindung 245fa zahlreiche schwerflüchtige Nebenprodukte liefert, die die Ausbeute vermindern, verläuft die Fluorierung von 1233zd und der anderen Fluorierungsprodukte des 240fa, die bereits eine endständige  $\text{CF}_3$ -Gruppe enthalten (243fa, 244fa, 1234ze), viel glatter und liefert nur Spuren an schwerflüchtigen Produkten. Die Verbindungen 243fa, 244fa und 1234ze können gegebenenfalls von den Verbindungen 1233zd und 245fa mittels Destillation abgetrennt werden, 35 bevor sie bei der Fluorierung in flüssiger Phase eingesetzt werden, jedoch ist eine solche Abtrennung keinesfalls erforderlich; es besteht das Interesse, das Rohprodukt, das im Verlauf des Verfahrensschrittes in der Gasphase erhalten wird, direkt bei dem Fluorierungsschritt in flüssiger Phase einzusetzen.

Hauptgegenstand der vorliegenden Erfindung ist folglich ein Verfahren zur Herstellung von 245fa mittels 40 Fluorierung von 240fa, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktion in zwei aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten durchgeführt wird:

- der erste Verfahrensschritt, die Fluorierung, wird in der Gasphase durchgeführt und liefert hauptsächlich die Verbindung 1233zd, gegebenenfalls zusammen mit den Verbindungen 243fa, 244fa, 245fa und 1234ze;
- der zweite Verfahrensschritt der Fluorierung wird in flüssiger Phase durchgeführt und ermöglicht die 45 Umsetzung von 1233zd und gegebenenfalls seinen Begleitprodukten (243fa, 244fa und 1234ze) zu 245fa.

Die Erfindung betrifft gleichermaßen jeden einzelnen der beiden Verfahrensschritte und beansprucht folglich 50 getrennt voneinander:

- die Herstellung von 1233zd mittels Fluorierung von 240fa in der Gasphase;
- die Herstellung von 245fa mittels Fluorierung von 1233zd in flüssiger Phase.

50

1,1,1,3,3-Pentachlorpropan (240fa), das als Ausgangsprodukt verwendet wird, kann leicht in einem einzigen Verfahrensschritt gemäß den an sich bekannten Verfahren durch Reaktion von Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ) mit Vinylchlorid ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) hergestellt werden, d. h. ausgehend von zwei im industriellen Maßstab weithin 55 verfügbaren Verbindungen.

#### Fluorierung von 240fa in der Gasphase

60

Dieser erste Verfahrensschritt besteht darin, in der Gasphase eine Mischung aus 240fa und Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Fluorierungskatalysators zu behandeln.

Fluorierungskatalysatoren, die bei diesem ersten Verfahrensschritt verwendet werden können, können Katalysatoren in Masse (Vollkatalysatoren) oder auch auf Trägermaterialien aufgebrachte Katalysatoren sein, wobei das Trägermaterial in dem Reaktionsmilieu stabil sein muß, beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumfluorid oder Aluminiumphosphat. 65

Unter den Katalysatoren in Masse (Vollkatalysatoren) kann man insbesondere Chromoxid nennen, das nach irgendeinem der dem Fachmann hierfür bekannten Verfahren hergestellt werden kann (Sol-Gel-Verfahren,

Fällung des Hydroxids ausgehend von Chromsalzen, Reduktion von Chromsäureanhydrid etc.). Derivate von Metallen wie Nickel, Eisen, Mangan, Kobalt und Zink können gleichermaßen allein oder in Verbindung mit Chrom in Form von Katalysatoren in Masse, jedoch gleichermaßen auch in Form von auf Trägermaterialien aufgebrachten Katalysatoren verwendet werden.

5 Die auf Trägermaterialien aufgebrachten Katalysatoren können in Form von Kugelchen, Extrudaten, Pellets oder auch, wenn man in einem Festbett verfährt, in Form von Stücken verwendet werden. Für die Katalysatoren in Masse wird im allgemeinen die Form von Pellets oder Kugelchen bevorzugt. Wenn man in einem Wirbelbett verfährt, bevorzugt man die Verwendung eines Katalysators in Form von Kugelchen oder Extrudaten.

Als nicht beschränkende Beispiele für Katalysatoren kann man nennen:

10 — Mikrokugelchen aus Chromoxid, die gemäß dem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden, wie es in dem mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteilten europäischen Patent P 31 69 123.4 (entsprechend der EP-A-55 652 und dem französischen Patent FR 2 501 062) beschrieben ist.

15 In diesen Dokumenten sind Katalysatoren zur Fluorierung von aliphatischen Chlorverbindungen in der Gasphase auf Basis von Chromoxid beschrieben, die aus Mikrokugeln von amorphem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit einem Durchmesser von 0,1 bis 3 mm bestehen und durch ein sogenanntes Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden, indem ein Sol von Chromhydroxid in Form kleiner Tröpfchen in einem organischen, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbaren Lösungsmittel dispergiert und in ein Gel umgewandelt wird, wobei die auf diese Weise erhaltenen Mikrokugeln gewaschen, getrocknet und anschließend einer thermischen Aktivierung bei Temperaturen zwischen 100 und 500°C unterworfen werden. Das Chromhydroxid-Sol kann aus einer wässrigen Lösung eines Chromsalzes, der Ammoniak und Hexamethylentetramin zugesetzt ist, oder durch Reduktion einer wässrigen Chromtrioxid-Lösung mit einem Alkohol erhalten werden. Die Gelifizierung des Sols kann in 2-Ethylhexanol durchgeführt werden. Dem Chromhydroxid-Sol kann 1 bis 10% kolloidales Siliciumdioxid, bezogen auf Trockensubstanz, zugesetzt werden.

20 — Katalysatoren aus Chromoxid, die auf Aktivkohle (mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteiltes europäisches Patent P 31 70 898.6, entsprechend der EP-A-55 659 und der US-A-4 474 895), auf Aluminiumphosphat (mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteiltes europäisches Patent P 31 63 325.0, entsprechend der EP-A-55 958) oder auf Aluminiumfluorid (mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteiltes europäisches Patent P 34 61 176.2, entsprechend der US-A-4 579 974, sowie mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteiltes europäisches Patent P 34 61 175.4, entsprechend der US-A-4 579 976) aufgebracht sind.

25 Die Katalysatoren gemäß der DE 31 70 898.6 bzw. US-A 4 474 895 sind Katalysatoren auf Basis von Chromoxid, das durch Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung von Chromtrioxid auf Aktivkohle abgelagert wird, die eine spezifische Gesamtoberfläche von mehr als 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , eine Oberfläche der Poren mit einem Radius zwischen 40 und 50 Å von über 5  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Oberfläche der Poren mit einem Radius von 250 Å oder darüber von mehr als 2  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist, wobei sich der Imprägnierung eine Trocknung bei einer Temperatur von über 150°C anschließt; die Katalysatoren enthalten 0,5 bis 2,8 Grammatom Chrom pro Liter und liegen vorzugsweise in Form von Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 3000  $\mu\text{m}$  vor; sie können vor dem Gebrauch durch eine Behandlung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff aktiviert werden.

30 Die Fluorierungskatalysatoren gemäß der DE 31 63 325.0 bzw. EP-A-55 958 bestehen aus Salzen oder Oxiden des Chroms in Verbindung mit Aluminiumphosphat, enthalten 0,1 bis 0,3 Grammatom Chrom pro Liter und besitzen eine spezifische Gesamtoberfläche über 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , eine Oberfläche der Poren mit einem Radius von 4 bis 5 nm über 5  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Oberfläche der Poren mit einem Radius gleich oder größer als 25 nm über 2  $\text{m}^2/\text{g}$ ; ihre Formgebung kann durch Extrusion/Granulierung erfolgen.

35 Bei den Fluorierungskatalysatoren gemäß der DE 34 61 176.2 und der DE 34 61 175.4 handelt es sich um Katalysatoren aus einem  $\gamma$ -Aluminiumoxid, das mit Chromsesquioxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in einer Menge von 1,5 bis 4 Chromatomen pro Liter Aluminiumoxid imprägniert ist, wobei der Katalysator bei einer Temperatur zwischen 300 und 400°C mit einer Mischung von Fluorwasserstoff und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan aktiviert werden kann.

40 — Mischkatalysatoren aus Chromoxid und Nickelfluorid, die auf Aluminiumfluorid aufgebracht sind (mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteiltes europäisches Patent 691 05 924.1, entsprechend der EP-A-0 486 333).

45 Der in diesen Dokumenten beschriebene Katalysator ist ein aus Oxiden, Halogeniden und/oder Oxyhalogeniden von Nickel und Chrom bestehender Mischkatalysator, der auf einem Trägermaterial aus Aluminiumfluorid oder einem Gemisch von Aluminiumfluorid/Aluminiumoxid aufgebracht ist, wobei der Gewichtsanteil von Nickel oder Chrom im Katalysator für jedes der Metalle insbesondere 0,5 bis 20% beträgt, wobei das Nickel/Chrom-Atomverhältnis im allgemeinen zwischen 0,5 und 5, vorzugsweise bei 1, liegt. Das Trägermaterial kann bedeutende Mengen bis zu 1000 ppm Natrium enthalten, ohne daß dieser Umstand den katalytischen Eigenschaften schadet.

50 Dieser Mischkatalysator kann auf an sich bekannte Weise ausgehend von aktiviertem Aluminiumoxid hergestellt werden. Dieses kann in einem ersten Schritt durch Fluorierung mit Hilfe von Luft und Fluorwasserstoff in Aluminiumfluorid oder ein Gemisch aus Aluminiumfluorid und Aluminiumoxid überführt werden, wobei die Ausbeute der Umwandlung des Aluminiumoxides zu Aluminiumfluorid wesentlich von der Temperatur abhängt, bei der die Fluorierung des Aluminiumoxides durchgeführt wird (im allgemeinen zwischen 200 und 450°C, vorzugsweise zwischen 250 und 400°C). Die Trägersubstanz wird anschließend mit wässrigen Lösungen von Chrom- und Nickelsalzen oder mit wässrigen Lösungen von Chromsäure, Nickelsalz und Methanol (als Reduk-

tionsmittel für das Chrom) imprägniert. Als Chrom- und Nickelsalze werden vorzugsweise die Chloride verwendet, aber es können ebenfalls andere Salze wie zum Beispiel die Oxalate, Formate, Acetate, Nitrate und Sulfate oder das Nickeldichromat eingesetzt werden, unter der Voraussetzung, daß diese Salze in der eingesetzten Menge an Wasser löslich sind, die von der Trägersubstanz absorbiert werden kann.

Der Katalysator kann auch durch die direkte Imprägnierung des aktivierte Aluminiumoxids mit den Lösungen der zuvor erwähnten Chrom- und Nickelverbindungen hergestellt werden. In diesem Falle erfolgt die Umwandlung mindestens eines Teiles des Aluminiumoxides (70% oder mehr) zu Aluminiumfluorid während des Schrittes der Katalysatoraktivierung. 5

Bei den für die Herstellung des Katalysators verwendbaren aktivierte Aluminiumoxiden handelt es sich um gut bekannte, handelsübliche Produkte. Im allgemeinen werden sie durch Calcinieren von Aluminiumhydroxid bei 10 einer Temperatur zwischen 300 und 800°C hergestellt.

Vor seinem Einsatz bei der Katalyse muß der Katalysator konditioniert werden, d. h. er muß durch einen zuvor angeführten Aktivierungsschritt in aktive und (bei den Reaktionsbedingungen) beständige Komponenten übergeführt werden. Diese Behandlung kann entweder "in situ" (d. h. in dem Fluorierungsreaktor selbst) oder in einer entsprechenden, bei den Aktivierungsbedingungen beständigen Apparatur durchgeführt werden, wobei diese Aktivierung im allgemeinen die folgenden Schritte umfaßt und im Verlaufe dieses Arbeitsschrittes die katalytischen Vorstufen (Nickel- und Chromhalogenide, Nickelchromat oder -dichromat, Chromoxid) in die entsprechenden Fluoride und/oder Oxyfluoride überführt werden, begleitet von einer Freisetzung von Wasser und/oder Chlorwasserstoff: 15

- Trocknung bei niedriger Temperatur (100 bis 150°C, vorzugsweise 110 bis 120°C) in Gegenwart von Luft oder Stickstoff,
- Trocknung bei hoher Temperatur (350 bis 450°C, vorzugsweise 390 bis 410°C) in Gegenwart von Stickstoff,
- Fluorierung bei niedriger Temperatur (180 bis 300°C, vorzugsweise bei ungefähr 200°C) mit Hilfe eines Gemisches von Fluorwasserstoff und Stickstoff, wobei der HF-Gehalt dadurch kontrolliert wird, daß die Temperatur unterhalb 300°C gehalten wird, und 25
- Fertigstellung in einem Strom aus reinem Fluorwasserstoff bei einer Temperatur von bis zu 450°C.

Durch die chemische Elementaranalyse (Chrom, Nickel, Fluor, Aluminium, Sauerstoff) im Anschluß an diese 30 Aktivierung kann die mineralische Zusammensetzung des erhaltenen Katalysators bestimmt werden.

- Katalysatoren in Masse auf Basis von Chromoxiden und Nickeloxiden (mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteiltes europäisches Patent 692 04 147.8, entsprechend der EP-A-0 546 883). Hierbei handelt es sich um Vollkatalysatoren, d. h. Katalysatoren in Masse, auf Basis von Chrom- und Nickeloxiden, bei denen das Nickel/Chrom-Atomverhältnis 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,5, insbesondere 0,15 bis 3, beträgt und die mittels eines Verfahrens hergestellt werden, bei dem man zunächst ein Sol aus Chrom(III)- und Nickel(II)-hydroxiden bildet, dieses Sol anschließend geliert und das so erhaltene Produkt schließlich bei einer Temperatur zwischen 250 und 450°C trocknet und calciniert. Das Chrom-/Nickelhydroxid-Sol kann aus Chrom(III)-sulfat, -acetat oder -nitrat und aus Nickelchlorid, -sulfat oder -nitrat gewonnen werden. Das Sol kann zusätzlich mindestens ein Additiv enthalten, das ausgewählt ist aus kristallisiertem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver, Aluminiumoxidmonohydrat, Hexamethylenetetramin und/oder Harnstoff, kolloidalem Siliciumdioxid, Benetzungsmitteln und Verdickungsmitteln. Die Bildung des Sols umfaßt im allgemeinen einen Aufheizschritt auf eine Temperatur zwischen 60 und 100°C, vorzugsweise zwischen 80 und 95°C. Das Sol kann in Gegenwart eines Chrom- und/oder Nickel-Komplexierungsmittels gebildet werden und beispielsweise mittels Ammoniak geliert werden. Die Gelierung des Sols kann durchgeführt werden, indem man das Sol in Form von kleinen Tröpfchen in einem organischen, mit Wasser nicht oder wenig mischbaren Lösungsmittel (z. B. 2-Ethylhexanol) dispergiert und bei erhöhter Temperatur geliert, anschließend die gebildeten Mikrokügelchen in dem gleichen organischen Lösungsmittel oder in einer ammoniakalischen Lösung aufnimmt und die so erhaltenen Mikrokügelchen dann mit verdünntem Ammoniak und anschließend mit Wasser wäscht, worauf sich gegebenenfalls eine Trocknung anschließen kann. Das auf diese Weise 40 erhaltenen Produkt kann beispielsweise zu Pellets oder Extrudaten verarbeitet werden.
- Nickelfluoridkatalysatoren, die auf fluoriertem Aluminiumoxid aufgebracht sind. 45

Die zuvor genannten Patente und Patentanmeldungen, deren Inhalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist, beschreiben alle ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren, jedoch auch ein Verfahren zu ihrer Aktivierung, d. h. die Umwandlung des Katalysators zu stabilen, aktiven Spezies durch Fluorierung mittels gasförmigem HF, das mit inerten Verbindungen (Stickstoff oder Luft) verdünnt ist. Während dieser Aktivierung können die Metalloxide, die als aktives Material (z. B. Chromoxid) oder als Trägermaterial (z. B. Aluminiumoxid) dienen, teilweise oder vollständig zu den entsprechenden Fluoriden umgesetzt werden. 55

Man bevorzugt Katalysatoren auf Basis von Chromoxid (in Masse oder auf Trägermaterial aufgebracht) und Mischkatalysatoren aus Chromoxid und Nickelfluorid.

Die katalytische Behandlung von 240fa in der Gasphase mit HF gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 140°C und 400°C durchgeführt. Die minimale Temperatur hängt nicht nur von der Reaktivität des 240fa ab, sondern vor allem von der Notwendigkeit, die Reaktionsmischung aus 240fa/HF im gasförmigen Zustand zu halten und jegliche Kondensation der Verbindung 240fa (Siedepunkt bei 182°C) zu vermeiden. Um den Katalysator nicht zu rasch zu deaktivieren, hat man auch ein Interesse daran, bei einer nicht zu hohen Temperatur zu arbeiten. Aus diesem Grund wird die Reaktion 60

vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 180°C und 350°C durchgeführt.

Der Druck ist nicht kritisch, und die Reaktion wird vorzugsweise unter einem Druck zwischen Atmosphärendruck und 1,5 MPa durchgeführt.

Die Kontaktzeit kann in einem weiten Bereich variieren, z. B. im Bereich von 0,5 Sekunden bis 100 Sekunden,

5 jedoch bevorzugt man eine Kontaktzeit im Bereich zwischen 2 Sekunden und 30 Sekunden, wobei diese Kontaktzeit durch die folgende Beziehung definiert wird:

$$10 \quad t = \frac{3600 \times V \times 273 \times P \times 10}{22,4 \times d \times (T+273)}$$

wobei die in dieser Formel verwendeten Symbole die folgende Bedeutung haben:

15 P = Druck in MPa

t = Kontaktzeit in Sekunden

d = Durchsatz in mol/Stunde

V = Volumen des in loser Schüttung vorliegenden Katalysators, berechnet in Litern

T = Temperatur des Reaktors in °C.

20 Das HF/240fa-Molverhältnis kann ebenfalls in einem sehr weiten Bereich variieren, jedoch bevorzugt man im allgemeinen das Arbeiten bei einem Molverhältnis zwischen 5 und 30.

Mit bestimmten Katalysatoren und unter bestimmten Verfahrensbedingungen ist es gleichermaßen vorteilhaft, in Gegenwart einer geringen Menge an Sauerstoff oder Chlor zu arbeiten, um die Lebensdauer des Katalysators zu verbessern. Die verwendete Menge an Sauerstoff oder Chlor, bezogen auf die Verbindung

25 240fa, die die Reaktion speist, kann zwischen 0,1 Mol-% und 5 Mol-% variieren. Der Sauerstoff und das Chlor können in die Reaktionszone entweder allein oder in Mischung mit einem Inertgas, wie z. B. Stickstoff, eingebracht werden. Die Verwendung dieser beiden Verbindungen ist in bezug auf die Selektivität der Reaktionen nicht abträglich und, um die Selektivität der Reaktion nicht allzusehr zu vermindern, hat man ein Interesse daran, 30 nur so geringe Mengen wie möglich an diesen Inhibitoren für die Desaktivierung der Katalysatoren zu verwenden.

Die Reaktionsprodukte, die die Fluorierungsprodukte des 240fa (243fa, 244fa, 245fa, 1233zd und 1234ze), das nicht umgesetzte HF und das gebildete HCl enthalten, werden gemäß den an sich bekannten Methoden behandelt, d. h. durch Destillation und/oder Wäsche mit Wasser, um das HCl und gegebenenfalls ganz oder teilweise das nicht umgesetzte HF abzutrennen. Vom ökonomischen Standpunkt her hat man ein Interesse daran, 35 mittels Destillation das gesamte gebildete HCl abzutrennen und in dem zweiten Verfahrensschritt die Mischung aus gebildeten, fluorierten organischen Produkten und nicht umgesetzten HF einzusetzen.

#### Fluorierung des 1233zd in flüssiger Phase

40 Der zweite Verfahrensschritt, d. h. die Fluorierung in flüssiger Phase von 1233zd und gegebenenfalls Produkten, die diese Verbindung begleiten können, wird in Gegenwart eines Fluorierungskatalysators durchgeführt.

Der Katalysator für diese Fluorierungsreaktion mittels wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure) in flüssiger Phase ist ausgewählt aus Derivaten von Metallen, die zu den Hauptgruppen IIIa, IVa und Va und den Nebengruppen IVb, Vb und VIb gehören. Diese Metallverbindungen können entweder allein oder in Mischung verwendet werden. Unter den aus den zuvor genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente ausgewählten Elementen kann man insbesondere Titan, Niob, Tantal, Molybdän, Bor, Zinn und Antimon nennen. Die Verbindungen, die Antimon enthalten, sind besonders geeignet. Als Metallderivat kann man Oxide, Oxyhalogenide und Halogenide verwenden. Insbesondere wählt man die Halogenide aus, vorzugsweise Chloride, Fluoride und Chlorfluoride. Antimonpentachlorid ( $SbCl_5$ ) ist insbesondere geeignet; seine Verwendung führt zu einer deutlichen Umsetzung der eingesetzten Produkte mit einer hohen Selektivität in bezug auf das 1,1,1,3,3-Pentafluoropropan.

Die Menge an Katalysator, die bei dieser Fluorierung in der flüssigen Phase eingesetzt wird, kann in weiten Grenzen variieren. Sie liegt bei mindestens 0,005 mol des Katalysators pro Mol der zu fluorierenden organischen Produkte und sollte 0,5 mol des Katalysators pro Mol der zu fluorierenden organischen Produkte nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt die verwendete Menge an Katalysator zwischen 0,02 mol und 0,25 mol des Katalysators pro Mol der zu fluorierenden organischen Produkte.

Die Fluorierung in flüssiger Phase gemäß der vorliegenden Erfindung wird unter Erhitzen der Reagenzien durchgeführt und kann diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeführt werden. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen mindestens 50°C, und meist übersteigt sie 150°C nicht. Vorzugsweise wird die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 80°C und 140°C durchgeführt.

Bei der diskontinuierlichen Verfahrensweise verfährt man in einem geschlossenen Reaktor, in dem alle Reagenzien zu Beginn des Verfahrens eingebracht werden. Mit dem Fortschreiten der Reaktion steigt der autogene Druck an, um einen Maximalwert zu erreichen. Gemäß diesem Verfahren liegt das Molverhältnis zwischen wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und 1233zd und den Produkten, die es gegebenenfalls begleiten, im allgemeinen zwischen 2 und 30, insbesondere zwischen 3 und 15.

Die Reaktion kann auch diskontinuierlich durchgeführt werden, indem man zu Beginn alle Reagenzien in ein Reaktionsgefäß einbringt, auf dem eine Kolonne angeordnet ist, die die Entfernung des gebildeten Chlorwasser-

stoff ermöglicht. Der Druck wird mittels eines Druckregulators bei einem bestimmten Wert konstantgehalten. Der Wert für den Druck wird derart bestimmt, daß im wesentlichen der Chlorwasserstoff entfernt werden kann und daß im wesentlichen die organischen Produkte in dem Reaktionsmilieu im flüssigen Zustand verbleiben. In Abhängigkeit von der Temperatur des Reaktionsmilieus wird der Druck im allgemeinen zwischen 5 bar und 30 bar eingestellt.

Bei kontinuierlicher Verfahrensweise werden die Reagenzien gleichmäßig in das Reaktionsmilieu, das den Katalysator enthält, eingebracht. Vorzugsweise ist über dem Reaktionsgefäß eine Kolonne angebracht, die ein konstantes Eliminieren eines Teils oder der Gesamtheit der leichteren Verbindungen, die bei der Reaktion gebildet werden (Chlorwasserstoff, 1,1,1,3,3,-Pentafluorpropan), und eine Kondensation der schwereren Produkte (Katalysator, Fluorwasserstoffsäure, chlorfluorierte Zwischenprodukte) ermöglicht. Der Reaktionsdruck wird bei einem bestimmten Wert mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung zur Druckregulierung konstantgehalten. Dieser Wert wird dadurch definiert, daß einerseits die Abtrennung des Chlorwasserstoffs mittels Destillation ermöglicht ist und andererseits das Reaktionsmilieu im flüssigen Zustand belassen werden soll; der Druck variiert folglich in Abhängigkeit von der Temperatur des Reaktionsmilieus. Der Reaktionsdruck beträgt mindestens 5 bar und sollte 60 bar nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Druck für die Reaktion in einem Druckintervall zwischen 10 und 40 bar. Druckbereiche zwischen 12 und 30 bar haben sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen.

Die Verbindung HFA 245fa kann von den Reaktionsprodukten mit den an sich bekannten Verfahren abgetrennt werden, und die nicht umgesetzte Fluorwasserstoffsäure und die unterfluorierten organischen Produkte können wieder eingesetzt werden.

Um die Aktivität des Katalysators beizubehalten, insbesondere die Aktivität von Antimonpentahalogeniden, und eine Desaktivierung durch Reduktion zu Antimontrihalogenid zu vermeiden, hat man ein Interesse daran, die Fluorierung in Gegenwart einer geringen Menge von Chlor durchzuführen. Diese Zugabe von Chlor kann in kontinuierlicher Weise erfolgen, wenn die Fluorierung kontinuierlich durchgeführt wird, und die Menge an Chlor, die mit den zu fluorierenden organischen Produkten zugegeben wird, liegt in diesem Fall im allgemeinen zwischen 0,005 und 0,05 mol Chlor pro Mol der zugegebenen organischen Produkte. Wenn die Fluorierung in diskontinuierlicher Weise durchgeführt wird, kann das Chlor periodisch hinzugegeben werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie jedoch zu begrenzen. In diesen Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Mol, wenn nichts Gegenteiliges gesagt ist.

### Beispiel 1

In einen Röhrenreaktor aus Inconel 600 mit 28 mm innerem Durchmesser und einem Volumen von 200 ml gab man 100 ml eines Katalysators auf Basis von Nickelfluorid und Chromoxid, aufgebracht auf Aluminiumfluorid. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses Katalysators, der gemäß dem mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland erteilten europäischen Patent 691 05 924.1 (entsprechend der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 486 333) hergestellt wurde und mittels einer Stickstoff/HF-Mischung in einem Festbett aktiviert wurde, waren folgende:

— Chemische Zusammensetzung (gewichtsbezogen):

Fluor: 58,6%

Aluminium: 25,9%

Nickel: 6,4%

Chrom: 6,0%

Physikalische Eigenschaften:

Schüttdichte (in loser Schüttung): 0,85 g/ml

BET-Oberfläche: 23 m<sup>2</sup>/g

Volumen der Poren mit einem Radius zwischen 4 nm und 63 µm: 0,4 ml/g

Oberfläche der Poren mit einem Radius größer als 4 nm: 23 m<sup>2</sup>/g

Nach einer allerletzten "in-situ"-Aktivierung des Katalysators mit Hilfe einer gasförmigen Mischung aus Stickstoff/HF bei 25°C bis 250°C gab man in das Reaktionsgefäß eine gasförmige Mischung aus HF und 240fa in solchen Mengen, daß das HF/240fa-Molverhältnis 14 betrug. Der Druck im Reaktionsgefäß wurde bei Atmosphärendruck konstantgehalten, und der Durchsatz der Zugabe der Mischung aus 240fa + HF wurde so eingestellt, daß eine Kontaktzeit von 2 Sekunden erreicht wurde.

Die aus dem Reaktor austretenden Gase wurden mit Wasser gewaschen, über einem Bett aus Calciumchlorid getrocknet und in einer Trockeneis-Falle bei -78°C kondensiert. Der Versuch wurde bei 250°C über 48 Stunden durchgeführt, und es wurde eine Bilanz während der letzten 24 Stunden des Versuches erstellt. Während dieser Periode wurden 1450 g an 240fa hinzugegeben, und man erhielt 845 g Produkte in der Kühlfalle, die gemäß chromatographischen Analysen und massen- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen die folgenden Mengenverhältnisse an Produkten enthielten:

82% 1233zd, davon 88% trans-Isomer und 12% cis-Isomer;  
8,2% 1234ze davon 85% trans-Isomer und 15% cis-Isomer;

0,2% 243fa;

0,6% 244fa;

8,5% 245fa.

Die Verbindung 240fa wurde vollständig umgesetzt und die Gesamtausbeute an 1233zd + 1234ze + 243fa + 244fa + 245fa betrug 97,3%.

Beispiele 2 bis 7

5 In demselben Reaktor wie in Beispiel 1 und mit demselben Katalysator führte man verschiedene Fluorierungsversuche des 240fa in der Gasphase durch, wobei man die Kontaktzeit, die Temperatur und das HF/240fa-Molverhältnis variierte. Alle diese Versuche wurden 18 Stunden lang durchgeführt, und die Reaktionsprodukte wurden am Ende des jeweiligen Versuches mittels Chromatographie in der Gasphase analysiert.

10 Die Versuchsbedingungen und Molzusammensetzungen der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 im Vergleich zu dem Versuch aus Beispiel 1 wiedergegeben.

Diese Versuche ermöglichen es festzustellen, daß die Umsetzung der Verbindung 240fa stets quantitativ ist. Die Verbindung 1233zd ist stets das vorherrschende Hauptprodukt. Die Verbindung HFA 245fa liegt in umso größeren Mengen vor, je niedriger die Temperatur ist und je höher das HF/240fa Molverhältnis ist; im Verlauf 15 des besten Versuches (Beispiel 5) erhielt man nicht mehr als 36% 245fa.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur (°C)	250	250	300	350	250	250	250
Kontaktzeit (s)	2	12	12	12	6	12,1	12
HF/240fa-Molverhältnis	14	14,7	14,7	14,1	28	9,8	5
Molare Zusammensetzung der erhaltenen Produkte (%)							
1233zd	82	73,6	73,2	78,3	52,6	72,5	80,9
1234ze	8,2	5,1	14,2	15,5	9,7	6	4,7
243fa	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	1,3
244fa	0,6	0,7	0,4	0,2	0,6	1,1	2,1
245fa	8,5	19,8	9,5	2,5	36	18,5	9,1
Verschiedene	0,5	0,6	2,6	3,5	1	1,5	1,9

Beispiel 8 bis 12

50 In demselben Reaktionsgefäß wie in Beispiel 1, der jedoch 100 ml eines handelsüblichen Katalysators aus Chromoxid in Masse in Form von 4,8 mm × 4,8 mm-Pellets enthielt, die zuvor in einem Festbett mit Hilfe einer Stickstoff/HF-Mischung aktiviert worden waren, führte man verschiedene Fluorierungsversuche des 240fa durch. Der Druck wurde stets bei Atmosphärendruck konstantgehalten.

55 Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses Katalysators nach seiner Aktivierung waren die folgenden:

- Chemische Zusammensetzung (gewichtsbezogen):
  - Fluor: 20,0%
  - Chrom: 56,3%
  - Kohlenstoff: 3,5%
  - Sauerstoff: 20,2%
- Physikalische Eigenschaften:
  - Schüttdichte (in loser Schüttung): 1,21 g/ml
  - BET-Oberfläche: 124 m<sup>2</sup>/g
  - Volumen der Poren mit einem Durchmesser zwischen 4 nm und 63 µm: 0,14 ml/g
  - Oberfläche der Poren mit einem Radius größer als 4 nm: 42,3 m<sup>2</sup>/g

Die Versuche wurden in ganz und gar ähnlicher Weise wie in den Beispielen 1 bis 7 durchgeführt, und die

Verfahrensbedingungen und molaren Zusammensetzungen der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Wie bei den Beispielen 1 bis 7 stellt man auch in diesem Fall fest, daß das 1233zd stets das Hauptprodukt ist. Die zwei Katalysatoren liefern sehr ähnliche Ergebnisse (siehe Beispiele 2 und 8). Bei niedrigen Temperaturen (150°C) ist die Menge an gebildeten 245fa sehr gering, und es bildet sich fast ausschließlich 1233zd.

5

Tabelle 2

Beispiel	8	9	10	11	12
Temperatur (°C)	250	200	180	150	150
Kontaktzeit (s)	11,7	5,3	5,3	5,8	19,3
HF/240fa-Molverhältnis	14,8	14,5	14,9	14,7	14
Molare Zusammensetzung der erhaltenen Produkte (%)					
1233zd	71,2	61,5	75,5	91,4	86,9
1234ze	4,8	2,1	1,1	0,8	1,9
243fa	0,2	0,4	0,6	0,7	0,3
244fa	0,7	1,4	1,9	2,9	2,1
245fa	20,6	34,2	20,6	3,9	7,3
Verschiedene	2,5	0,4	0,3	0,3	1,5

## Beispiel 13

In einem Autoklaven aus INOX 316L mit 800 ml Fassungsvermögen, der mit einem Druckanzeiger, einem Temperaturmeßfühler, einer Berstscheibe und einer Rührvorrichtung mit einem magnetischen Rührstäbchen ausgestattet war, gab man nacheinander 15 g Antimonpentachlorid  $SbCl_5$  (0,05 mol), 100 g wasserfreie Fluorwasserstoffsäure (5 mol) und 66 g an 1233zd (0,50 mol).

40

Der Reaktor wurde auf 120°C erhitzt, und der Druck wurde stufenweise bis auf 42,5 bar erhöht. Nach 5 1/2 Stunden wurde das Reaktionssystem auf Umgebungstemperatur gebracht, und man beobachtete einen verbleibenden Druck von 14 bar.

45

Die Analysen der verschiedenen erhaltenen Phasen lieferten die folgenden Ergebnisse:

- Umsetzungsgrad an 1233zd: ≥ 99,9%
- Selektivität in bezug auf 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan: 85,6%
- Selektivität in bezug auf 244fa: 1,3%
- Selektivität in bezug auf 243fa: 12,4%.

50

Das hauptsächlich gebildete Nebenprodukt wurde als eine Olefinverbindung mit der Summenformel  $C_3HCl_2F_3$  (Selektivität von 0,7%) bestimmt.

55

## Beispiel 14

In einen Autoklaven aus INOX 316L mit 1000 ml Fassungsvermögen, der mit einem Kondensator (der mit einem Druckanzeige/Druckreguliersystem verbunden war), einem Druckanzeiger, einer Temperaturmeßsonde, einer Berstscheibe und einer Rührvorrichtung mit einem Magnetrührer versehen war, gab man nacheinander 38 g Antimonpentachlorid (0,127 mol), 154 g wasserfreie Fluorwasserstoffsäure (7,7 mol) und 167 g an 1233zd (1,28 mol).

60

In dem Kondensator (Kühler) ließ man das Wasser bei einer Temperatur von 20°C zirkulieren; das Reaktionsgefäß wurde auf 120°C erhitzt, und der Druck wurde durch Entnahme der leichteren Verbindungen auf 20 bar reguliert. Nach 5 1/2 Stunden wurde das Reaktionssystem auf Umgebungstemperatur gebracht; man beobachte einen Restdruck von 1,6 bar.

65

Die Analyse der verschiedenen erhaltenen Phasen nach vollständigem Entgasen des Autoklaven lieferten die folgenden Ergebnisse:

- Umsetzungsgrad an 1233zd:  $\geq 99,9\%$
- Selektivität in bezug auf 245fa: 92%
- Selektivität in bezug auf 244fa: 1%
- Selektivität in bezug auf 243fa: 6%.

5

## Beispiel 15

In derselben Apparatur wie der von Ausführungsbeispiel 14 gab man sukzessiv 30 g Antimonpentachlorid (0,1 mol), 200 g wasserfreie Fluorwasserstoffsäure (10 mol) und 130 g der Reaktionsmischung aus Beispiel 1, die 10 enthält:

- 82% 1233zd
- 8,2% 1234ze
- 0,2% 243fa
- 15 0,6% 244fa
- 8,5% 245fa,

d. h. ein Mol der Vorläufer von 245fa (1233zd und 1234ze) und Produkte aus der Reihe 240 (243fa, 244fa und 245fa).

20 Wie bei Beispiel 4 wurde der Druck auf 20 bar eingestellt und die Temperatur des Reaktors während 5 1/2 Stunden auf 120°C gebracht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklav vollständig ent gast, und die verschiedenen Phasen, die man erhielt, wurden vereinigt und mit wässriger Kali und mit Wasser gewaschen.

Die erhaltene organische Phase enthielt kein 1233zd und kein 1234ze mehr und bestand aus:

- 25 94% 245fa
- 0,8% 244fa
- 4,6% 243fa.

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (245fa), dadurch gekennzeichnet, daß es eine katalytische Fluorierung von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen (1233zd) mittels wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure) in flüssiger Phase umfaßt.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Fluorierung bei einer Temperatur von 50°C bis 150°C, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 80°C und 140°C, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man diskontinuierlich unter autogenem Druck der Reaktionsmischung verfährt.
- 40 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man kontinuierlich unter einem Druck von 5 bis 60 bar, vorzugsweise zwischen 10 und 40 bar, insbesondere zwischen 12 und 30 bar, verfährt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen in einem vorhergehenden Verfahrensschritt mittels Fluorierung von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan (240fa) in der Gasphase erhalten worden ist.
- 45 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem man als Ausgangsprodukt ein Roh-1233zd verwendet, enthaltend kleinere Mengen an 1,3,3,3-Tetrafluorpropen (1234ze), 1,1-Dichlor-3,3,3-trifluorpropan (243fa), 1-Chlor-1,3,3,3-tetrafluorpropan (244fa) und/oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (245fa).
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem das Molverhältnis von Fluorwasserstoffsäure zu 1233zd, rein oder roh, zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 3 und 15, liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem man die Reaktion in Gegenwart von 0,005 mol bis 50 0,05 mol Chlor pro Mol 1233zd, rein oder roh, durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der Katalysator ein Metalloxid, Metalloxyhalogenid oder Metallhalogenid, vorzugsweise ein Metallchlorid, Metallfluorid oder Metallchlorfluorid, insbesondere Antimonpentachlorid, ist.
- 55 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem man 0,005 mol bis 0,5 mol, vorzugsweise 0,02 mol bis 0,25 mol, Katalysator pro Mol des organischen Produktes (Rein- oder Roh-1233zd) verwendet.
11. Verfahren zur Herstellung von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen (1233zd), dadurch gekennzeichnet, daß man in der Gasphase eine Mischung aus 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan (240fa) und wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Fluorierungskatalysators behandelt.
- 60 12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem man bei einer Temperatur zwischen 140°C und 400°C, vorzugsweise zwischen 180°C und 350°C, verfährt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, bei dem man unter einem Druck zwischen Atmosphärendruck und 1,5 MPa verfährt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, bei dem die Kontaktzeit zwischen 0,5 Sekunden und 100 Sekunden, vorzugsweise zwischen 2 Sekunden und 30 Sekunden, liegt.
- 65 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, bei dem das HF/240fa-Molverhältnis zwischen 5 und 30 liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, bei dem man in Gegenwart von 0,1 mol bis 5 mol Sauerstoff oder Chlor auf 100 mol 240fa arbeitet.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, bei dem man einen Katalysator auf Basis von Chromoxid oder einen Mischkatalysator aus Chromoxid und Nickelfluorid verwendet.

18. Verfahren zur Herstellung von 245fa mittels Fluorierung von 240fa in zwei Arbeitsschritten, wobei der erste Verfahrensschritt in der Gasphase unter Verfahrensbedingungen gemäß den Ansprüchen 12 bis 17 und der zweite Verfahrensschritt in flüssiger Phase gemäß Verfahrensbedingungen nach den Ansprüchen 2 bis 10 durchgeführt wird. 5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**